

Г.С. СТОЛЯРЕНКО, докт. техн. наук, ЧГТУ, г.Черкасы, Украина

ОЗОНО-РАДИКАЛЬНЫЕ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ГОРЕНИЯ ТОПЛИВА

Об'єктом дослідження є реакції та процеси теплопоглинання при горінні – первинні ендотермічні стадії, що протікають безпосередньо перед фронтом полум'я, або при підготовці палива до спалювання. Досягнення активного стану, високої концентрації радикалів та іонів у паливно-повітряній суміші перед фронтом лавиноподібних процесів є основними як для проміжку етапів, так і для кінцевого перетворення вуглеводнів в продукти. Кінетика хімічних перетворень у полум'ї грає вже другорядну роль, на кінцевий результат впливають газодинамічні та дифузійні фактори. Мінімізація витрат енергії на первинні стадії, зокрема хемодеструкції вуглеводнів, утворення додаткової кількості іонів та радикалів приводить до інтенсифікації процесів горіння та економії палива.

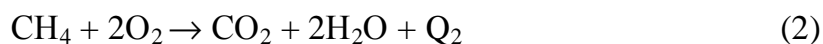
Survey is the reaction and heat intake in combustion processes - initial endothermic stage, proceeding directly to the flame front or in the preparation of fuel for combustion. Achieving an active state, the high concentration of radicals and ions in the fuel-air mixture to the front avalanche-like processes are the main stages for the period, and for the final transformation of hydrocarbons into final products. Kinetics of chemical transformations in the flame has played a secondary role in the outcome affect gas-dynamic and diffusion factors. Minimizing energy consumption in the primary stage, particularly chemodestruction hydrocarbons, the formation of additional ion radicals leads to intensification of combustion and fuel economy.

Введение. Горение используется человечеством на протяжении более миллиона лет и является древнейшей технологией. Изучению горения посвящено бесконечное количество научных работ, в которых исследования были направлены, главным образом, на изучение механики сплошной среды, включая тепловыделение за счёт химических реакций [1].

Основным фактором преодоления энергии активации первой эндотермической стадии (например, при горении метана):

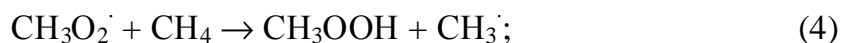


является термическое разложение молекулы углеводорода, которое осуществляется перед фронтом пламени. Величина эндотермического эффекта реакции (1) составляет $Q_1 = -437 \pm 5$ кДж/моль. Суммарный эффект экзотермических реакций (2):



составляет $Q_2 = 803,6$ кДж/моль. Таким образом, более 50 % энергии, которая выделяется в процессе горения, тратится на преодоление эндотермического эффекта реакции термодеструкции углеводорода. Продолжение цепи ($\text{CH}_3^\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2^\cdot$; $\text{H}^\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}^\cdot + \text{O}$) осуществляется с энергиями активации близкими к нулю.

Необходимо отметить, что в метано-кислородных смесях возможны разветвленные цепные механизмы образования гидроксидного радикала минуса протон:



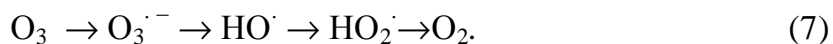
Однако увеличение температуры сдвигает равновесие реакций (3), радикалы $\text{CH}_3\text{O}_2^\cdot$ распадаются, выход по реакции (4) снижается и стадия (5) не приводит к образованию достаточной концентрации гидроксильных радикалов. Отсюда следует необходимость предварительной низкотемпературной подготовки топлива к сжиганию.

Ставится задача понизить величину энергетического барьера термической активации молекул и атомов за счет применения озона или электрокатализа в зоне разряда, синтезируя и используя кислородсодержащие радикалы.

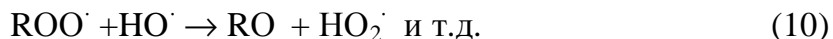
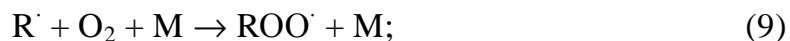
1. Газофазный озono-радикальный метод. Наиболее простым методом интенсификации горения является изменение окислительной способности дутья при дозировании в него озono-воздушной смеси, что приводит к снижению энергии активации хемодеструкции углеводородов. Вариантом реализации этого метода является технология дозирования озono-воздушной смеси в дутьё перед карбюратором [2]. Помимо синтеза атомарного кислорода:



вероятно, возникают и используются гидроксидные и гидропероксидные радикалы:



Рост концентрации HO^{\cdot} приводит к дополнительному образованию алкильных, алкилоксидных, алкилпероксидных радикалов:



Эффективность газофазного метода зависит от ряда факторов: концентрации озона в топливно-воздушной смеси, времени взаимодействия топлива и окислителя, реакционной (по отношению к O_3) способности топлива, скорости накопления и тушения кислородсодержащих радикалов, скорости хе-модеструкции озона.

Как показали энергетические балансы промышленного испытания на нескольких электрических станциях, газофазное озонирование позволяет экономить топливо на 2 – 4 %. При этом наблюдается снижение образования оксида углерода (II) (до 50 – 60 %), углеводородов, альдегидов, бенз(а)пирена (до 25 – 40 %).

2. Гетерофазный озono-радикальный метод. Известен паровой метод подавления образования CO и NO_x , приводящий к незначительной экономии газообразного топлива. Его связывают с процессами газификации CO или каталитическим разложением паров воды. Предлагаемый озono-радикальный метод [3, 4] можно рассматривать как усовершенствование существующего парового метода. Методика синтеза озонированных растворов и использование на их основе озono-радикальных паро-газовых потоков заключается в создании оптимальных условий достижения относительно высоких концентраций радикалов в потоке топливно-воздушной смеси.

На основании современных представлений о структуре молекулы озона был предложен и (для струевых потоков) доказан следующий механизм хе-модеструкции озона [5, 6]:

- первая стадия взаимодействия озона и гидроксид-иона осуществляется параллельно по следующим двум каналам:

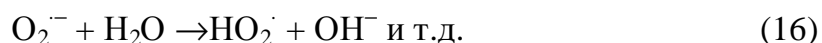




- вторичные реакции при низких рН могут привести также к синтезу HO^{\cdot} и HO_2^{\cdot} :



- в растворах с повышенным рН озонидный и супероксидный ион-радикалы вступают в известные реакции с молекулами воды:



Дальнейший процесс разложения озона (по общепринятому механизму) проходит через ассимиляцию радикалов или взаимодействие радикалов с озоном, приобретая лавинный характер взаимного тушения.

Однако в условиях предпламенной подготовки радикалы HO^{\cdot} вступают в конкурирующие высокоскоростные реакции (8) – (10). Корректировка концентрации кислородсодержащих радикалов осуществлялась изменением концентрации озона, перепадом давления при дросселировании и туманообразовании озонированных потоков; рН потоков. Было установлено, что при повышенных давлениях жидкости в водном туманнообразном потоке $R_t = 1$ для $\tau \leq 1$ с; величина β_L^* в осциллирующей капле при дросселировании составило $2,4 \cdot 10^{-3}$ м/с, что на порядок выше, чем β_L при барботаже; “время жизни” радикалов варьировалась от 10^{-2} до 10^{-4} с.

Результаты испытаний озono-радикального метода интенсификации горения и очистки газов при эксплуатации вагранки показали возможность достижения 5 – 6 % экономии топлива. Достигнуто подавление образования углеводородов и оксида углерода (II) на 40 – 60 % [7, 8].

3. Влияние жидкофазного озонирования на процессы горения топлива. Для реализации реакций (3 – 5) проводилось предварительное насыщение топлива озono-воздушной смесью; при этом образуются кислородсодержащие радикалы. Изучение влияния малых доз озона на работу двигателей внутрен-

него сгорания проводилось на стендовой установке КАИ-2139Б с карбюраторным двигателем “Урал 353 – А” [9 – 13].

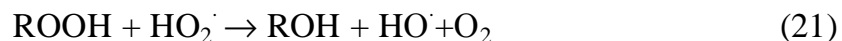
По полученным результатам исследований был определен уровень и характер влияния микродозирования озона на радикальные окислительные процессы горения. Рост концентрации радикалов $\text{HO}\cdot$, $\text{HO}_2\cdot$, $\text{RO}\cdot$, $\text{RO}_2\cdot$ приводит: к более полному сгоранию топлива; к подавлению образования NO_x (на 10 – 20 %) в связи с ростом концентрации радикалов $\text{HO}\cdot$ и $\text{HO}_2\cdot$ и связывания радикала $\text{O}\cdot$, ответственного за образование оксида азота (II); к снижению концентрации CO на 60 – 80 % (на некоторых режимах содержание CO снижалась до нуля).

Макровоздействие жиклофазного озонирования при микродобавках озона в бензин объясняется цепным механизмом синтеза и тушения алкилпероксидных и алкоксидных радикалов:



Подавление сажеобразования наблюдалось только при низких концентрациях оксида углерода (II). При концентрациях CO выше 0,5 об. д., % содержание сажи при дозировании озона не менялось.

Альдегиды и спирты, синтезированные в процессе введения эффективного окислителя, выполняют роль антидетонаторов, так как имеют октановые числа больше 150. Они вступают в реакции с пероксидными органическими соединениями, которые образуются в предпламенный период в камере сгорания.



То есть, радикалы $\text{HO}\cdot$ и $\text{HO}_2\cdot$ ($\text{RO}\cdot$ и $\text{RO}_2\cdot$), очевидно, действуют аналогично пероксиду свинца ($\text{ROOH} + \text{PbO}_2 \rightarrow \text{ROH} + \text{PbO} + \text{O}_2$), увеличивая эффективность и полноту переработки углеводородов и разрушая пероксиды в

предпламенный период. Лишь ассимиляцией радикалов $\text{HO}\cdot$ и $\text{HO}_2\cdot$ ($\text{RO}\cdot$ и $\text{RO}_2\cdot$) можно объяснить то, что озонная интенсификация процесса горения не дает полного дожигания СО на всех режимах работы двигателя.

Наблюдаются изменения технических характеристик при работе двигателя на озонированном бензине: двигатель легко запускается в холодное время года; при оптимальной дозе озона отсутствует детонация при работе на низкооктановом топливе; двигатель устойчиво работает при раннем и позднем зажигании; достигается повышение мощности двигателя (до 7 %) при одном и том же расходе топлива; при постоянной мощности и числе оборотов наблюдается стабильная экономия (до 11 %).

Была спроектирована и создана бортовая технологическая система генерирования и использования озона. Проверка её работы осуществлена на действующем автомобиле ГАЗ-2410. Результаты проверки полностью подтвердили лабораторные и стендовые испытания.

4. Электрокатализ при горении твердого топлива. Процесс горения твердого топлива из-за сложного строения и состава угля весьма сложен и неоднороден. Физические и химические преобразования протекают с различной скоростью, не одновременно. Первыми сгорают легко десорбирующиеся богатые водородом органические летучие вещества, далее – высокомолекулярные соединения и лишь затем – разогретая пламенем летучих веществ, загорается твердая масса – кокс. Образуется продукт неполного сгорания – СО, который при дефиците кислорода окисляется до CO_2 . Горение кокса и дожигание СО – наиболее продолжительные фазы процесса.

Для полного сгорания компонентов угля не необходимо минимизировать разность скоростей физико-химических превращений. Этого можно достигнуть только при использовании процессов электрокатализа. Проведение горения в присутствии радикального дутья снижает разницу энергий активации первичных эндотермических процессов, расширяет зону воспламенения и нивелирует скорости горения различных компонентов твердого топлива. Помимо увеличения степени и скорости сжигания твердого топлива решаются еще две важные технические задачи: достигается более полное сгорание топлива при минимизации коэффициента избытка воздуха; на 60 – 70 % снижается токсичность дымовых газов.

Эксперименты по оптимизации горения угля проводились на установке, которая состоит: из камеры сгорания с разрядным устройством; термостата;

источника питания разрядного промежутка и компрессора. Разрядное устройство представляет собой комплект сетчатых электродов с нанесенным на них катализатором. Электроды помещены в керамическую трубку камеры сгорания. Камера сгорания помещена в электротермостат, с помощью которого воспламеняется уголь. Воздух, который перед соприкосновением с углем проходил через электроды, подавали снизу в камеру сгорания.

Выход тепла определяли по нагреву постоянного количества воды. Замер температуры воды производили через каждые 2 минуты, время окончания горения угля определялось по $\Delta t = 0$. Суммарное время подъема температуры воды принимали за время выгорания порции угля максимальная температура до которой проводили нагрев была 90 °С. При более высоких температурах начинался процесс локального кипения, при котором возможны ошибки в определении количества тепла из-за протекания процесса фазового перехода. Время выгорания угля для навески 1 кг зависит от количества подаваемого воздуха и колеблется от 40 до 50 минут.

Для сравнения результатов уголь сжигали без включения разрядного устройства (холостой опыт) и с включением разрядного устройства, до полного сгорания угля. При этом получали зависимости изменения температуры воды и время выгорания угля.

При сжигании угля с разрядом на всех режимах наблюдается ускоренный нагрев воды, что свидетельствует о выделении большего количества тепла, чем при холостых опытах.

Удельное количество тепла, которое выделялось при холостых опытах достигает в среднем 2251,3 Вт/мин., тогда как при использовании разряда составляет 3076,84 Вт/мин., что больше на 26,8 %. При этом разность тепла расходуется на дополнительный нагрев теплоносителя, что снижает расход топлива на ту же величину. Потребляемая разрядом удельная мощность не превышала $5 \pm 0,5$ % от удельного количества тепла.

Определена степень выгорания угля при проведении обеих серий экспериментов. Для этого была определена зольность угля и степень выгорания угля при горении без разряда и с разрядом. Степень выгорания угля при холостом опыте составляет приблизительно 72 %; при использовании разряда – 89 %. Таким образом, степень увеличения выгорания составила в среднем 17,45 %.

При использовании метода электрокатализа наблюдается снижение оксида углерода (II) в дымовых газах на 60 – 80 %, оксидов азота – 40 %, альде-

гидов и бен-а-пиренов – 40 – 55 %, сажи – 60 %. Наблюдается устойчивая работа при коэффициенте избытка воздуха меньше 1,2, что приводит к снижению объема отходящих газов на 5 – 15 % [14 – 16].

Таким образом, предлагаемый способ интенсификации процесса горения приводит к более полному выгоранию твердого топлива и повышению КПД котлоагрегатов.

5. Электрокаталитическая интенсификация горения газообразного топлива. Поставлена фундаментальная научная проблема: изучить и разработать аппаратуру метода электрокатализа – метода снижения энергии активации процесса горения на катализаторе при внесении последнего в зону тихого электрического разряда. В процессах электрокатализа преодоления энергии активации осуществляется за счет следующих актов: синтеза и гашения кислородсодержащих радикалов; получения энергетически возбужденных и реакционноспособных атомов и молекул за счет потока свободных электронов; волнового влияния разряда на систему в зоне катализатора; ультрафиолетового облучения; термического влияния тихого разряда [17, 18].

При проведении газовой химической реакции на катализаторе в зоне тихого разряда интенсификация процесса осуществляется по нескольким направлениям: изменяется окислительная способность системы из-за того, что в качестве окислителя используется кислород, молекулы озона и кислородсодержащие радикалы HO^\bullet , HO_2^\bullet , RO^\bullet , RO_2^\bullet ; молекулы реагента под действием высокого напряжения, потока избыточных электронов, ультрафиолетового облучения и т.д. превращаются в энергетически возбужденные атомы ионы или ион-радикалы; окисление таких реагентов кислородом протекает спонтанно или при минимуме энергетических затрат; компенсация энергетических тепловых расходов возможна за счет повышения температуры системы в зоне разряда, то есть, без использования громоздких теплообменников и котлов-утилизаторов;

При исследовании процесса электрокатализа были разработаны электроконтактные аппараты нового поколения, использованы различные катализаторы и электроды с лазерной обработкой поверхности диэлектрика, изучено влияние частоты и скважности разряда.

Эксперименты по оптимизации процесса горения газообразного топлива проводились на лабораторной и стендовой установках. Проводили эксперименты, как с чистым газообразным топливом, так и с добавлением в газооб-

разное топливо различных присадок. В качестве топлива использовались метан и пропан-бутановая смесь.

Наибольшая экономия топлива достигается при дозировании в газовый поток кислородсодержащих присадок при напряжении 6 – 11 кВ и достигает приблизительно 12 %. Потребляемая мощность при электрокатализе составляла в среднем 3 – 5% от получаемой мощности за счет экономии топлива. При использовании в качестве топлива природного газа электроиницирование процесса синтеза радикалов осуществлялось при напряжении 10 кВ и выше. Наблюдаемая экономия топлива – без добавления присадок до 14 %, с добавлением присадок – до 16 % [19 – 21].

Таким образом, частичная замена термической энергии и активации на электрокаталитическую приводит к интенсификации процесса горения и существенной экономии топлива.

Список литературы: 1. Варнатц Ю. Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ / Ю. Варнатц, У. Маас, Р. Диббл; пер. с англ. Г.Л. Агафонова; под ред. П.А.Власова. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. – 352с. – ISBN 5-9221- 0438-1. 2. А.с. 1240943 СССР, МКИ F 02 M 25/10. Способ питания двигателя внутреннего сгорания / Г.С.Столяренко (СССР). – № 3710524/25-06; заявл.11.03.84; опубл. 30.06.86, Бюл. № 24. 3. Столяренко Г.С. Інтенсифікація процесу горіння газоподібного палива // Вісник ДУ “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 1999. – № 374. – С. 26 – 30. 4. А.с. 1453120 СССР, МКИ F 23 D 21/00, F 23 C 11/00. Способ сжигания топлива / Г.С. Столяренко, Ю.А. Крыжановский, Л.Н.Кравчук (СССР). – № 4256305/24-06; заявл.02.06.87; опубл. 23.01.89, Бюл. № 3. – 2 с. 5. Столяренко Г.С. Механизм реакции хемодеструкции озона в гетерофазных окислительных процессах // Вісник Черкаського інженерно-технологічного інституту. – 1999. – № 2. – С. 93 – 96. 6. Столяренко Г.С. Теоретичні основи гетеро фазних озонних процесів і технологія денітрифікації газових потоків: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня докт. техн. наук: спец. 05.17.01 “Технологія неорганічних речовин” / Г.С. Столяренко. – К., 2000. – 32 с. 7. А.с. 1036347 СССР, МКИ B 01 D 35/06, B 01 D 51/00. Электрофильтр / Г.С. Столяренко, Е.И. Кагакин, Б.К. Кретов (СССР). – № 3431995/22-26; заявл. 30.04.82; опубл. 23.08.83, Бюл. № 31. – 5 с. 8. Столяренко Г.С. Механизм химических ионно-радикальных реакций в гетерофазных озонных системах $H_2O - O_3 - O_2 - NO_x - SO_2$ // Вісник Черкаського інженерно-технологічного інституту. – 1999. – № 3. – С. 81 – 85. 9. Столяренко Г.С. Зниження токсичності відпрацьованих газів двигуна внутрішнього згорання / Г.С. Столяренко, А.В. Громико, І.М. Астрелін // Труды Одесского политехнического университета. – 1999. – Вып. 1(7). – С. 145 – 149. 10. Столяренко Г.С. Інтенсифікація процесу горіння бензину у двигуні внутрішнього згорання / Г.С. Столяренко, А.В. Громико // Хімічна промисловість України. – 1996. – № 1. – С. 23. 11. Столяренко Г.С. Механизм реакций озонной интенсификации процесса горения жидкого топлива / Г.С. Столяренко // Вопросы химии и химической технологии. – 2000. – № 1. – С. 223 – 225. 12. Столяренко Г.С. Изучение влияния малых доз озона на работу карбюраторного двигателя внутреннего сгорания / Г.С. Столяренко; Черк. фил. КПИ. – Черкасы, 1991. – 49 с. – Рус. – Деп. в

ОНИИТЭХИМ Черкасы 11.03.91, № 451-ХП 91. **13.** Пат. 67515 А., МКИ F 02 М 25/10. Пристрій дл живлення двигуна внутрішнього згорання озонованим паливом / *Г.С. Столяренко, А.В. Громико*; заявник та патентовласник Черкаський державний технологічний університет. – № 2003109131; заявл.09.10.03; опубл. 15.06.04, Бюл. № 6. **14.** Пат. UA 78474, F23D10/00, F23C13/00. Спосіб інтенсифікації спалювання твердого палива. / *Столяренко Г.С. та ін.*; заявник та патентовласник ПП “Радікал плюс”. – № 2002133230 заявл. 17.08.06; опубл. 15.03.07, Бюл. № 3. **15.** *Водяник О.В.* Энерго- и ресурсосберегающая технология интенсификации горения твердого топлива / *О.В. Водяник, В.Н. Вязовик, Г.С. Столяренко* // Матеріали III Української науково-технічної конференції з ТНР [“Сучасні проблеми технології неорганічних речовин”]. – Дніпропетровськ: ДХТУ, 2006. – С. 206. **16.** *Столяренко Г.С.* Высокотемпературные электрокаталитические процессы интенсификации горения твердого и газообразного топлива / *Г.С. Столяренко* // Материалы Международной научно-практической конференции [“Энергоэффективность–2007”]. – К.: Институт газа НАНУ, 2007. – С. 78 – **79.** **17.** *Столяренко Г.С.* Электрокаталитический ионно-радикальный метод кондиционирования дымовых газов / *Г.С. Столяренко* // Вісник Черкаського інженерно-технологічного інституту. – 1999. – № 4. – С. 116 – 119. **18.** *Столяренко Г.С.* Озоно–радикальный метод интенсификации процесса горения газообразного топлива / *Г.С. Столяренко, В.М. Вязовик, А.В. Громико* // Материалы первой Всероссийской конференции [“Озон и другие экологически чистые окислители. Наука и технология”]. – М.: Книжный дом МГУ. – 2005. – 165 с. **19.** Пат. № 73368 В 01 D 53/32, F 01 N3/00. Спосіб каталітичної нейтралізації газів, що відходять від автотранспорту та пристрій для його здійснення. / *Г.С. Столяренко, Н.М. Фоміна, В.М. Вязовик, М.В. Галенко*; заявник та патентовласник Черкаський державний технологічний університет. – № 2003032034; заявл. 07.03.03; опубл. 15.07.05, Бюл. № 7. **20.** *Вязовик В.М.* Альтернативне горіння газоподібного палива / *В.М. Вязовик, О.В. Водяник, Г.С. Столяренко* // Материалы III Української науково–технічної конференції з ТНР [“Сучасні проблеми технології неорганічних речовин”]. – Дніпропетровськ: ДХТУ. – 2006. – С. 204. **21.** Пат. UA 82036, F23D10/00, F23C13/00. Спосіб інтенсифікації спалювання твердого палива / *Ю.Д. Марцінишин, Г.С. Столяренко, В.М. Вязовик*; заявник та патентовласник ПП “Радікал плюс”. – № 200709917; заявл. 12.09.07; опубл. 25.02.08, Бюл. № 1.

Поступила в редколлегию 22.03.10